Л. М. Трускиновский, О. Л. Кусков, Н. И. Хитаров, О движении химических и фазовых границ в Земле, *Докл. АН СССР*, 1982, том 266, номер 1, 68–72

УДК 550.3+550.4 ГЕОФИЗИКА

Л.М. ТРУСКИНОВСКИЙ, О.Л. КУСКОВ,
член-корреспондент АН СССР Н.И. ХИТАРОВ

О ДВИЖЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ ГРАНИЦ В ЗЕМЛЕ

При изучении химических фазовых превращений в глубоких недрах Земли обычно ограничиваются констатацией термодинамических условий равновесия. Классический подход, принятый в химической термодинамике, позволяет построить P–T-диаграммы состояния и определить дивариантные поля устойчивости различных фаз. В конечном итоге этот путь в сочетании с данными сейсмологии может привести к построению "термодинамической", статической модели Земли. Для этой цели необходима экспериментальная или теоретическая информация о термодинамических свойствах веществ в широком диапазоне давлений и температур [1–3].

С другой стороны, химические и фазовые превращения играли существенную роль в процессе образования и эволюции Земли [1–6]. При построении динамических моделей необходимым становится учет экстенсивных эффектов превращения. Соответствующие модели, будучи достаточно простыми, чтобы допускать детальное исследование, должны отражать два существенных обстоятельства: любое химическое превращение сопровождается тепловым эффектом, т.е. служит источником или протекает с поглощением энергии; превращение сопровождается изменением объема, а значит, перемещением вещества и возникновением напряжений, что может проявиться в возбуждении тектонической активности, перестройке вышележащих структур и изменении радиуса Земли.

В качестве примера в настоящей работе рассматривается модель квазистатической сферически-симметричной планеты, в которой имеется равновесная фазовая граница. Причиной движения фронта равновесия является изменение термодинамических условий в Земле, т.е. изменение распределения температуры и давления по радиусу, обусловленное разогревом или охлаждением планеты. Таким образом, глубина, соответствующая равновесным условиям для данного превращения, изменяется со временем.

При изучении равновесной модели превращения предполагается, что скорость реакции равна нулю вне поверхности равновесия (превращение локализовано в узкой области), в то время как на самой поверхности реакция осуществляется мгновенно, когда при изменении P–T-условий граница фазового превращения смещается по частицам вещества, т.е. осуществляется переход массы из одной фазы в другую. Подобное описание является корректным при условии, что скорость движения фронта (скорость изменения P–T-условий) много меньше скорости превращения (подразумевается сравнение характерных времен).

1. Осознание важной роли конвекции как быстрого транспорта тепла в недрах Земли, а также изучение кинетики неравновесных процессов позволило разделить временны́е масштабы в задаче эволюции, выделив два основных параметра [4, 7]: "медленное" время τ, характеризующее глобальное изменение термодинамических условий в Земле, изменение расположения основных плотностных скачков и т.п.; "быстрое" время t, связанное с релаксационными процессами выравнивания локальных неоднородностей, протеканием неравновесных химических превращений, развитием конвективных движений и т.п. Если "медленное" время τ сравнимо с временем жизни планеты, то "быстрое" время t отличается от него более чем на порядок [4, 7]. Асимптотический анализ основной системы гидродинамических уравнений [4] в нулевом приближении по малому параметру $\epsilon = t/\tau$ приводит к системе уравнений, описывающих гидростатическое равновесие сферически-симметричной планеты с адиабатическим распределением температуры и параметрической зависимостью от "медленного" времени. Поэтому в рамках данного приближения можно говорить о квазистатическом процессе эволю-

ции, который заключается в последовательной смене состояний равновесия, каждое из которых характеризуется своими значениями средней температуры, радиуса ядра и т.д. В частности, в масштабе "медленного" времени изменяется положение фазовых границ.

2. Предположим, что фазовая граница локализована на глубине $r = \xi$, т.е. точка $P(\xi)$, $T(\xi)$ лежит на кривой фазового равновесия. Будем считать, что по одну сторону от границы $0 < r < \xi$ находится более плотная фаза 2, а по другую – менее плотная фаза 1, (см. табл. 1). Для того чтобы "заставить" фазовую границу переместиться по частицам, необходимо изменить распределение температуры и давления по радиусу, сместить геотермы в координатах P,T относительно кривой фазового равновесия. С другой стороны, для осуществления превращения необходим отвод (подведение) тепла, выделяющегося (поглощающегося) при фазовом переходе.

Энергетическое условие, теплового баланса на фронте (температура T непрерывна) имеет вид [1, 4]

$$(1) \qquad D\Delta H = Q_2 - Q_1, \ \Delta H = T(S_2 - S_1),$$

где ΔH – теплота фазового перехода, D – массовая скорость переноса вещества через границу, Q, S – тепловой поток и удельная энтропия в фазах, взятые в точке $r = \xi$. Если скачок плотности при фазовом переходе является малой величиной, а для рассматриваемых твердофазных превращений $(\rho_2 - \rho_1)/\rho_2 \leqslant 10\%$ скоростью течения вещества в фазах, которое сопровождает превращение, можно пренебречь по сравнению со скоростью фронта $\dfrac{d\xi}{d\tau}$ и имеет место приближенное равенство

$$(2) \qquad D = \rho \frac{d\xi}{d\tau}, \quad \rho = \frac{1}{2}(\rho_1 + \rho_2).$$

Для того чтобы установить связь между величиной скорости движения границы фазового перехода и скоростью изменения средней температуры, воспользуемся общепринятым предположением об адиабатическом распределении температуры в недрах Земли [1, 2, 4] $\dfrac{\partial T}{\partial r} = -\dfrac{\alpha T g}{c_p}$, где g – ускорение силы тяжести, c_p – теплоемкость при постоянном двалении, α – коэффициент термического расширения. Исключением являются лишь термические пограничные слои, которые фиксируются у поверхности планеты и на границах ядро–мантия, внешнее – внутреннее ядро [4, 7]. Локальные сверхадиабатические неоднородности температурного поля выравниваются конвекцией за времена, много меньшие характерного времени эволюции основного распределения температуры по радиусу. Следовательно, установление адиабатического градиента характеризует динамическое равновесие и имеет смысл осредненного по "быстрому" времени результата. Поэтому необходимо эффективно оценить перенос тепла конвекцией. Для этой цели вводят реальный поток тепла Q, связанный с кондуктивным потоком q зависимостью

$$(3) \qquad Q = \mathrm{Nu} \cdot q,$$

где Nu – безразмерное число Нуссельта, характеризующее интенсивность конвекции, $q = -\chi \dfrac{\partial T}{\partial r} = \dfrac{\alpha \chi T g}{c_p}$, χ – коэффициент теплопроводности.

Запишем выражение для температуры в зоне однородности каждой из фаз [2, 4]:

$$T_i(r, \tau) = z_i(\tau)\, \theta_i(\rho), \quad i = 1, 2,$$

где $\theta(\rho) = \exp\left[\int\limits_{\rho_0}^{\rho} \dfrac{\gamma(x)}{x}\, dx\right]$ дебаевская температура, $\gamma(\rho)$ – параметр Грюнайзена,

$z(\tau)$ – масштабная функция. Условие непрерывности температуры на фронте превращения дает $z_2 = kz_1$, где $k = \theta_1(\xi)/\theta_2(\xi)$ – функция "медленного" времени.

Положение фазовой границы определяется пересечением геотермы с кривой фазового равновесия $T_p(P)$. Дифференцируя по времени равенство $T_i(\xi, \tau) = T_p(P(\xi))$, $i = 1, 2$, получим

$$(4)\qquad \left.\frac{\partial T_i}{\partial \tau}\right|_\xi = \left[\frac{dT_p}{dP} - \frac{\alpha_i T_p}{c_{p_i}\rho_i}\right] \rho_i(\xi) g(\xi) \frac{d\xi}{d\tau}, \quad i = 1, 2,$$

где $\dfrac{dT_p}{dP}$ – наклон кривой фазового равновесия в точке $P(\xi)$, $\dfrac{\alpha T}{c_p\rho}$ – наклон геотермы в этой же точке. Формула (4) дает возможность связать темп нагревания или остывания планеты со скоростью движения фронта.

Величину числа Нуссельта можно оценить, сравивая поток тепла через земную поверхность q_0 с потоком из мантии $Q_М$. Для этого запишем интегральное условие теплового бланаса для земной коры:

$$(5)\qquad \frac{d}{d\tau}\int_{R_М}^{R} \rho\epsilon r^2\, dr = q_0 R^2 - Q_М R_М^2 + \frac{1}{3}\delta(R^3 - R_М^3),$$

где $\epsilon(\rho, T)$ – удельная внутренняя энергия, R – радиус Земли, $R_М = R - h$ – условный внутренний радиус коры, δ – "интенсивность" радиогенных источников тепла. Многочисленные расчеты [9, 10] показывают, что все слагаемые в (5) имеют один и тот же порядок, поэтому для оценки величины Nu можно воспользоваться приближенным равенством $R^2 q_0 \sim R_М^2\, Q_М$. Тогда, пренебрегая толщиной коры, получим

$$(6)\qquad \mathrm{Nu} \simeq \frac{q_0 c_p}{\chi\alpha T g},$$

где все параметры в правой части имеют смысл средних для верхней мантии. Подставляя в (6) соответствующие численные значения по [9, 12], получим Nu $\simeq 30$. Если поток тепла из мантии составляет 0,3 q_0, то Nu $\simeq 10$.

3. На основании полученных формул сделаем численные оценки для конкретного превращения. В качестве модельного примера рассмотрим плотностную границу раздела между верхней мантией и переходным слоем, фиксируемую сейсмическими методами на глубине ~ 400 км и интерпретируемую обычно как фазовый переход форстерита в модифицированную структуру шпинели:

$$(7)\qquad \alpha\text{-}Mg_2SiO_4 \rightleftarrows \beta\text{-}Mg_2SiO_4.$$

В действительности на данной глубине r = 5971 км (P = 133,5 кбар, $T \approx 1600$ К) осуществляется более сложное превращение, при рассмотрении которого становится необходимым учет дополнительных факторов нестехиометрии, степени обращенности соединений и т.п.

Равновесные значения P–T-параметров для перехода (7) между чистыми фазами [12], который в рамках данного модельного рассмотрения можно отнести к глубине 400 км, составляют: P = 133,5 кбар, T = 1000 К, $\Delta H = -15$ кал/г, $\dfrac{dT_p}{dP} = 28{,}5$ К/кбар. Соответствующие термодинамические характеристики для двух других превращений в системе MgO–SiO_2 приведены в табл. 1.

Вследствие адиабатического характера распределения температуры в мантии величина $\partial T_1/\partial\tau|_\xi$ характеризует темп изменения среднемантийной температуры $T_М$. Формула (4) позволяет связать эту величину со скоростью перемещения межфазной по-

Таблица 1

Термодинамические характеристики трех превращений в системе $MgO-SiO_2$, полученные с помощью дебаевской модели методом потенциала [12]

Параметр	α-Mg_2SiO_4 $\rightleftarrows$ β-Mg_2SiO_4	β-Mg_2SiO_4 $\rightleftarrows$ γ-Mg_2SiO_4	γ-Mg_2SiO_4 $\rightleftarrows$ $MgO + SiO_2$
T, К	1000	1800	2000
P, кбар	133	190	218
$\frac{dT}{dP}$, К · кбар$^{-1}$	28,5	20,0	–100,0
ΔH, кал · г$^{-1}$	–15	–6	9
ρ_1, г · см$^{-3}$	3,43	3,68	3,74
ρ_2, г · см$^{-3}$	3,66	3,72	4,06
c_{p_1}, кал · г$^{-1}$ · К$^{-1}$	0,30	0,31	0,31
c_{p_2}, кал · г$^{-1}$ · К$^{-1}$	0,29	0,30	0,31
α_1, 10^{-5} К$^{-1}$	2,9	2,5	2,4
α_2, 10^{-5} К$^{-1}$	2,5	2,4	2,4
ξ, км	5965	5815	5750
$\vert\delta\xi\vert$, км	1–10	1,5–15	0,3–3
$\vert\delta Q\vert$, 10^{25} кал	2,4–24	1,4–14	0,4–4
$\vert\delta, R\vert$, км	0,08–0,8	0,02–0,2	0,03–0,3

верхности:

$$\frac{dT_\text{м}}{d\tau} \simeq -10\,\frac{d\xi}{d\tau}, \tag{8}$$

где $T_\text{м}$ измеряется в К, а ξ – в км.

Для расчета реальных процессов охлаждения или нагревания планеты необходимо рассматривать самосогласованную термомеханическую модель эволюции. Имея, однако, в виду лишь демонстрацию принципиального эффекта, мы ограничимся в настоящей работе простой оценкой.

Допустим, что за 10^8 лет средняя температура в мантии изменилась на $|\delta T_\text{м}| = 10 - 100$ К [9]. В этом случае, согласно [9], рассматриваемая межфазная граница смещается на $|\delta\xi| = 1 - 10$ км. Суммарный тепловой эффект составит тогда $|\delta Q| = 4\pi\xi^2\rho \cdot |\Delta H\delta\xi| = 2{,}4 - 24 \cdot 10^{25}$ кал. Вводя эквивалентный тепловой поток, получим $|\widetilde{Q}_\xi| = 0{,}2 - 2{,}0 \cdot 10^{-8}$ кал/см^2 · с. Сравним эту величину со значением теплового потока в мантии в окрестности зоны превращения. Используя формулу (3) и принимая значение Nu = 10, получим $Q_\xi = 0{,}5 \cdot 10^{-6}$ кал/см^2 · с. Таким образом, выделение (поглощение) тепла на единичном фазовом превращении дает вклад порядка процента (0,4–4%) в результирующий тепловой поток. Следует учесть, что в мантии имеется целый ряд структурных превращений, часть из которых, по-видимому, сопровождается малым объемным эффектом,так что они практически "ненаблюдаемы" сейсмическими методами. Однако изменение энтропии при этом может оказаться существенным. На основании приведенных оценок можно сделать вывод, что суммарное тепловыделение, обусловленное химическими и фазовыми превращениями, необходимо учитывать при построении моделей термической эволюции планеты.

Оценим изменение радиуса планеты, вызываемое смещением межфазной границы, пренебрегая при этом сжимаемостью и тепловым расширением:

$$\delta R = \frac{\xi^2}{R^2}\,\frac{\rho_1(\xi) - \rho_2(\xi)}{\rho_1(R)}\,\delta\xi.$$

В частности, для рассматриваемого фазового перехода соответствующее изменение радиуса за 100 мнл. лет составляет $|\delta R| = 0{,}1 - 1$ км. При рассмотрении большого числа равновесных превращений, каждое из которых характеризуется своими тепловым и объемным эффектами, следует учитывать возможность их "интерференции", т.е. как наложения, так и частичного погашения эффектов, что связано с их различными знаками (см. табл. 1).

В заключение обратим внимание на обстоятельства, требующие специального анализа: значительного тепловыделения, связанного с перемещением межфазных границ, следует ожидать на стадии роста планеты, когда увеличение давления приводит к переходу в более плотные модификации больших масс вещества; вариации радиуса планеты сопровождаются изменением потенциальной энергии гравитирующей среды, что необходимо учитывать при подведении общего энергетического баланса.

Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского
Академии наук СССР, Москва

Поступило
19 II 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. *Магницкий В.А.* Внутреннее строение и физика Земли. М.: Недра, 1965, 379 с. 2. *Жарков В.Н., Трубицин В.П.* Физика планетных недр. М.: Наука, 1980, 448 с. 3. *Кусков О.Л., Хитаров Н.И.* Термодинамика и геохимия ядра и мантии Земли. М.: Наука, 1982, 279 с. 4. *Мясников В.П., Фадеев В.Е.* Модели эволюции Земли и планет земной группы, М.: ВИНИТИ, 1980, 230 с. 5. *Magnitsky W.A., Kalashnikova I.V.* – J.Geophys. Res., 1970, vol. 75, № 5, p. 887–885. 6. *Барсуков В.Л.* – Геохимия, 1981, № 11, с. 1603–1616. 7. *Sharpe H.N., Peltier W.R.* – Geophys. J. Roy. Astron. Soc., 1979, vol. 59, p. 171–203. 8. *Peltier W.R.* – Geophys. Fluid Dyn., 1972, vol. 5, p. 47–88. 9. *Shubert G., Stevenson D., Cassen P.* – J. Geophys. Res., 1980, vol. 85, № B5, p. 2531–2538. 10. *Davis G.* – Ibid., 1980, vol. 85, № B5, p. 2517–2530. 11. *Dziewonski A.M., Anderson D.L.* – Phys. Earth and Planet. Inter., 1981, vol. 25, № 4, p. 297–356. 12. *Кусков О.Л., Галимзянов Р.Ф.* – Геохимия, 1982, № 8.